

008122672

WPI ACC NO: 1997-221889/199720

Polylactic acid compsn. for medical and wrapping materials, etc. - has stabiliser contg. silicon oxide added to polylactic acid (copolymer) giving good heat resistance and mouldability, etc.

Patent Assignee: SHIMADZU CORP (SHMA); TOYOTA JIDOSHA KK (TOYT)

Inventor: YAMAGUCHI H

Patent Family (2 patents, 1 countries)

Patent Application

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
JP 9067511	A	19970311	JP 1995223854	A	19950831	199720 B
JP 3557745	B2	20040825	JP 1995223854	A	19950831	200456 E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1995223854 A 19950831

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing	Notes
--------	------	-----	----	-----	--------	-------

JP 9067511	A	JA	3	0		
------------	---	----	---	---	--	--

JP 3557745	B2	JA	4		Previously issued patent	JP 09067511
------------	----	----	---	--	--------------------------	-------------

Alerting Abstract JP A

A polylactic acid compsn. comprises adding a stabiliser consisting of a silicon oxide to a polylactic acid or a polylactic acid copolymer.

In an example, a mixt. of 10g of polylactic acid pellets contg. 50 ppm organic tin catalyst and water and 100 ml chloroform was stood for 24 hrs. to give uniform soln. 12.6 mg quartzite or 3.1 mg Sylisia 310 (RTM: a porous silica microparticle), was added to 20g of the soln. The mixt. was stirred for 5 mins. with a glass rod and dropped on a glass plate and the plate was stood for 24 hrs., dried for 2 hrs. at 120(deg)C in vacuo and heated for 100 mins. at 220(deg)C under N₂. This gave a wt. loss of 1.03 or 0.27 wt.%, as compared with that of a control using chloroform soln. without silicon oxide of 2.99 wt.%.

USE - The polylactic acid compsns. are useful for medical and wrapping materials, fabrics, knitting goods and unwoven fabrics.

ADVANTAGE - The polylactic acid compsns. have a high mol. wt. of 50000-500000 and excellent heat resistance and mouldability not causing depolymerisation and colouration on moulding and thus contain no decomposition prods. and lactides.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-67511

(43) 公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/04	K J S		C 0 8 L 67/04	K J S
C 0 7 C 59/08		9450-4H	C 0 7 C 59/08	
C 0 8 K 3/36			C 0 8 K 3/36	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平7-223854

(22) 出願日 平成7年(1995)8月31日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 山口 英志

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(74) 代理人 弁理士 西岡 義明

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来のポリ乳酸の製造法によれば、熱による解重合が起こり、成型加工工程後には高分子量のポリ乳酸成型品を得ることは困難であった。

【解決手段】 本発明は、ポリ乳酸又はポリ乳酸共重合体に酸化ケイ素を添加し、ポリ乳酸の分解原因となる痕跡量の触媒および水を吸着させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸又はポリ乳酸共重合体に酸化ケイ素からなる安定剤を添加してなるポリ乳酸組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱安定性に優れたポリ乳酸組成物に関する。本発明のポリ乳酸組成物は、医療材料、包装材料、編物、織物、不織布等に用いられる。

【0002】

【従来の技術】 ポリ乳酸は生体安全性が高く、しかも分解物である乳酸は生体内で吸収される。このようにポリ乳酸は生体安全性の高い高分子化合物であり、手術用縫合糸、ドラッグデリバリー（徐放性カプセル）、骨折時の補強材など医療用にも用いられ、自然環境下で分解するため分解性プラスチックとしても注目されている。また、一軸、二軸延伸フィルムや繊維、射出成形品などとして種々の用途にも用いられている。

【0003】 このようなポリ乳酸の製造法には、乳酸を直接脱水縮合して目的物を得る直接法と、乳酸から一旦環状ラクチド（二量体）を合成し、晶析法などにより精製を行い、ついで開環重合を行う方法がある。ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば米国特許第4,057,537号明細書：公開欧州特許出願第261,572号明細書：Polymer Bulletin, 14, 491-495(1985);及びMakromol.Chem., 187, 1611-1628(1986)のような化学文献で様々に記載されている。また、特公昭56-14688号公報には2分子の環状ジエステルを中間体とし、これをオクチル酸錫、ラウリルアルコールを触媒として重合し、ポリ乳酸を製造することが開示されている。このようにして得られたポリ乳酸は、成形加工の工程における取り扱い性を容易にするため、あらかじめ米粒大から豆粒程度の大きさの球状、立方体、円柱状、破砕状等のペレット状の製品とされる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、分子量10万～50万の高分子量のポリ乳酸の融点は175～200℃と高く、従来このようなポリ乳酸の最終重合物を熔融状態で反応器から取り出し、これを融点以上に加熱すると、ポリ乳酸の分解や着色を生じた。さらにこの様な温度においては、多量のラクチドがポリマー中に発生した。これはこの様な温度においてはポリマーとラクチドの平衡がラクチド側に傾くためと思われる。このため、重合時に高分子量のポリ乳酸が得られても、熱による解重合のため成型加工工程後には高分子量のポリ乳酸成型品を得ることは困難であった。そこで、本発明は、このような着色や分解物やラクチドがなく、かつ成形に適した形態を有する熱安定性に優れたポリ乳酸組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は前記の課題について鋭意研究を行った。その結果、ポリ乳酸の分解原因となる痕跡量の触媒および水を吸着作用をもつ物質に固定化させることで、触媒活性および加水分解作用を低下させることにより分解反応は抑制できるものと考え、かかる作用を有するものとして酸化ケイ素を検討した結果、これらがポリ乳酸の熱分解抑制機能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、ポリ乳酸又はポリ乳酸共重合体に酸化ケイ素からなる安定剤を添加してなるポリ乳酸組成物を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明のポリ乳酸は、乳酸を直接脱水重縮合する方法、あるいはラクチドを開環重合する方法により得られるが、高分子量のポリ乳酸を得るためにもラクチドの開環重合の方が好ましい。

【0007】 ラクチドの開環重合によるポリ乳酸の製造の重合温度は、120～240℃、L-ラクチドのラセミ化、分解着色を押さえるために好ましくは140～220℃で行う。重合により平均分子量5万～30万のポリ乳酸が得られる。重合は、例えば、1つ以上の縦型反応器で、十分容易に流動可能な状態まで行う。縦型反応器は重合の進行に従い、ポリマー粘度が上昇するので、違った粘度に対応する翼を持った複数の反応器で行うのが好ましい。また、連続操作を行うときも滞留時間分布がシャープになり、体積あたりの伝熱面積を大きくするために複数の反応器を直列につなぐ。例えば、はじめに傾斜翼、タービン翼、全面翼等を備えた反応器を用い、低粘度域で触媒を均一に攪拌する。次にヘリカルリボン翼などの高粘度用翼を持った反応器で攪拌する。なお、複数の反応器を用いる場合、各反応温度は必ずしも同じ温度にする必要はない。

【0008】 重合に用いる触媒としては、オクチル酸スズなどのスズ系化合物、テトライソプロピルチタネートなどのチタン系化合物、ジルコニウムイソプロポキシドなどのジルコニウム系化合物、三酸化アンチモンなどのアンチモン系化合物等、いずれも乳酸の重合に従来公知の触媒が挙げられる。また、添加する触媒量によって最終ポリマーの分子量を調整することもできる。触媒量が少ないほど反応速度は遅くなるが、分子量は高くなる。また、核剤（タルク、クレイ、酸化チタン等）を添加してもよい。

【0009】 本発明で使用されるラクチドは、D-、L-、DL-またはD-、L-の混合物等から選ばれ、ラクトン類、例えばβ-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、グリコリド、δ-ブチラクトン等との共重合も可能である。またグリセリンなど多価アルコールにより物性をコントロールすることもできる。重合反応は触媒の種類によって異なるがオクチル酸スズを用いる場合、ラクチド重量に対して0.0001～1.0重量%、好ましくは0.001～0.5重

量%の触媒を用い、通常1.0～30時間加熱重合する。反応は窒素など不活性ガス雰囲気または気流中に行うのが好ましい。

【0010】添加する酸化ケイ素(SiO_2)は、ポリマーの着色を押さえるため無色もしくは白色でポリ乳酸と屈折率の近い物が好ましい。また、吸着性を高めるため、粒子径が細かく、多孔質で表面積が大きく、親水性の表面処理をしたものが好ましい。例えば、珪石などを用いることができる。

【0011】有効な添加量は、ポリ乳酸に対し0.1～30重量%であるが、分散性と添加時の熔融粘度の増加を考慮すると、0.25～10重量%が好ましい。

【0012】添加方法としては、①ポリ乳酸をクロロホルムなどの良溶媒に溶解して得た溶液に均一に分散するまで攪拌したのち溶媒を除去する方法、②ポリ乳酸と均一に分散するまで混合後、ポリ乳酸の融点以上に加熱溶融させてブレンドする方法、③ポリ乳酸重合反応後期(ポリ乳酸重合初期に添加すると触媒作用低下により、高分子量のポリ乳酸が得られない)に添加する方法などが考えられるが、より経済性の高い③の方法が好ましい。

【0013】なお、ポリ乳酸には、安定剤(ステアリン酸カルシウム等)、可塑剤(フタル酸エステル等)、着色剤(赤口黄鉛、酸化チタン等)などのいずれも公知の添加剤を添加してもよい。

【0014】また、ポリ乳酸は共重合体でもよい。共重合可能なモノマーとしては、乳酸の水酸基やカルボキシル基と反応する官能基を有する化合物であれば限定しないが、ヒドロキシ酸との共重合が好ましい。ヒドロキシ酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-*

*ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸を挙げることができるが、これらに限定されない。また、中高分子量のポリエチレングリコール、ポリプロピレノール、ポリ(エチレン/プロピレン)グリコール等のポリアルキレングリコール(PEG)やポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンセバケート等の脂肪族ポリエステル等が使用可能である。

【0015】

【実施例】本発明の方法を以下の実験により確かめた。500ppmの有機スズ触媒と水を含むポリ乳酸ペレット10gを100mlのクロロホルム(比重=1.489)に入れ一昼夜放置することで均一な溶液(ポリ乳酸6.29wt%クロロホルム溶液)にする。溶液20gをガラスのサンプルビンにとり、表1に示す添加量で安定剤を入れ均一に分散するまで5分間ガラス棒で攪拌する。攪拌後の溶液をガラス板の上に滴下して一晚放置することで溶媒が若干残った状態のキャストフィルムを得る。残存クロロホルムを完全に除去するため120℃で2時間真空乾燥を行ったフィルムを熱天秤で重量減少率を測定することにより熱安定性の評価を行い、結果を表1に示した。

【0016】なお、安定剤の珪石は雪印製特級No. 2(25kg袋入り)、SYLSIA 310は富士シリシア化学(株)製の多孔質マイクロ粒子のシリカである。

【0017】また、比較のため安定剤無添加で同様に作成したフィルムの結果を表1に併記した。

【0018】

【表1】

安定剤	添加量(μg)	ポリ乳酸に対する 添加割合(wt%)	220℃100分間保持後の 重量減少率(%)
珪石	12.6	1.00	1.03
SYLSIA 310	3.1	0.25	0.27
無添加			2.99

なお、実施例の熱天秤測定条件は下記の通りである。

<熱天秤測定>

測定機器

(株)島津製作所 TGA-50

測定条件

窒素流量; 30ml/min

昇温速度

室温～190℃まで50℃/min

190～220℃まで20℃/min

測定温度; 220℃

測定時間; 220℃昇温後100min

試料量; 10mg

【0019】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、熱による解重

合が少ない分子量5万～50万の高分子量のポリ乳酸を製造することができる。

PARTIAL TRANSLATION OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT

PUBLICATION (KOKAI) NO. 9-67511

[Title of Invention] Polylactic Acid Composition

[Scope of Claims for Patent]

[Claim 1] A polylactic acid composition prepared by adding a stabilizer comprising silicon oxide to a polylactic acid or a polylactic acid homopolymer.